

(19)



(11) Publication number:

09087110 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **07241025**(51) Intl. Cl.: **A01N 43/40**(22) Application date: **20.09.95**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **31.03.97**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **YOSHITOMI PHARMACEUT IND
'LTD**(72) Inventor: **HIDAKA YASUHIRO
ISHIMARU KATSUTOSHI**

(74) Representative:

**(54) COMPOSITION
CONTAINING 2-
THIOCYANOPYRIDINE-1-
OXIDE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the composition containing 2-thiocyanopyridine-1-oxide and one or more kinds selected from compounds known as antifungal agents, antiseptic agents, and/or antibacterial or bacteriostatic agents, and exhibiting extremely remarkable synergistic effects.

SOLUTION: This composition contains 2-thiocyanopyridine-1-oxide and one or more kinds selected from the group consisting of 3,3,4,4-tetrachlorotetrahydrothiophene-1,1-dioxide, 2,2-dibromo-2-nitroethanol, 1,4-bis(bromoacetoxy)-2-butene, dichloroglyoxime, dimethyldithiocarbamate sodium salt, dibromomethylsulfone, N-benzyl-2,5-dichloromaleimide, methylenebis(isothiocyanate), 4,5-

dichloro-1,2-dithiol-3-one, 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide and other 16 compounds. The composition inhibits the antibacterial effect in the reduced amount of use and also that effect can be maintained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87110

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 43/40	1 0 1		A 0 1 N 43/40	1 0 1 E
// (A 0 1 N 43/40				
31:02				
37:02				
41:04				

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-241025

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000006725

吉富製薬株式会社

大阪府大阪市中央区平野町2丁目6番9号

(72) 発明者 日高 増浩

大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号

吉富製薬株式会社化成品事業部内

(72) 発明者 石丸 勝敏

福岡県築上郡吉富町大字小祝955番地 吉

富製薬株式会社化成品研究所内

(74) 代理人 弁理士 高宮城 勝

(54) 【発明の名称】 2-チオシアノピリジン-1-オキシドを含有する組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は細菌、カビ、酵母など広範囲な種類の微生物に対して有効な防黴、防腐、殺菌・静菌力を有し、かつその効果が持続する組成物を提供することを目的としている。

【解決手段】 本発明の2-チオシアノピリジン-1-オキシドを含有する組成物は、広範な種類の微生物に対し、相乗効果により優れた防黴、防腐、殺菌・静菌活性を示す。その結果、工業用有用な防黴、防腐、殺菌・静菌方法を得る。

39

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアール、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とからなる組成物。

【請求項2】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアール、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩

または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する工業用防黴、防腐、殺菌・静菌組成物。

【請求項3】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアール、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする工業用防黴、防腐、殺菌・静菌方法。

【請求項4】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメ

チルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する工業用殺菌・静菌組成物。

【請求項5】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする工業用殺菌・静菌方法。

【請求項6】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N'-ジメチル-N'-((ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する防腐剤。

【請求項7】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N'-ジメチル-N'-((ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニ

ルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする防腐方法。

【請求項8】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する防腐剤。

【請求項9】 (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする防腐方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-チオシアノピリジン-1-オキシドを含む組成物、該組成物を含有する防腐、防黴、殺菌・静菌組成物、および該組成物を用いる防腐、防黴、殺菌・静菌方法に関する。さらに詳し

くは、工業製品やその原料である水性塗料、金属加工油、澱粉糊、紙用塗工液、繊維油剤、リグニン液、ラテックスエマルジョン、皮革、電気絶縁体、繊維製品などを微生物による変質を防止、あるいは、紙・パルプ工場の抄紙工程水、各種工業用の冷却水や洗浄水などの循環系工業用水などの微生物に起因して生ずるスライム障害防止を目的として、該組成物を使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、紙、パルプ、プラスチック、燃料、油、ゴム、塗料、木材、繊維、化粧品、皮革、毛皮などの産業において、細菌、黴類、酵母などの微生物に起因して生ずる障害が、製品の腐敗・変質・汚染などの品質の低下や生産性の低下の原因となっている。

【0003】たとえば、紙・パルプ工業における抄紙工程や各種工業における冷却水系統には、原料から持ち込まれるバレイショ澱粉やタピオカ澱粉、小麦澱粉などには土壌菌が付着しており、耐熱性孢子をもつ *Bacillus* 属の細菌などが多く存在しており、微生物の栄養源である澱粉が豊富に存在する環境下において、これらの細菌類をはじめ、黴類、酵母類などの微生物が繁殖しやすく、その結果、腐敗臭、目詰まりなどが生じるため、生産製品の品質の劣化や生産性の悪化などの障害が生じている。

【0004】また、工業製品や工業用材料である、水性塗料、金属加工油、澱粉糊、紙用塗工液、繊維油剤、リグニン液、ラテックスエマルジョンなどの各種の材料や生産製品が腐敗・変質・汚損による商品価値を低下による障害が生じている。これらの微生物による障害を防止するため、多くの化合物が使用されてきた。古くは有機水銀化合物、塩素化フェノール化合物やホルマリンなどが使用されていたが、これらの薬剤は人体や魚介類に対する毒性が強く、環境汚染をひき起こすため使用が規制されるようになり、最近では比較的低毒性である有機窒素硫黄系、有機ブロム系、有機硫黄系の化合物が使用されている。有機窒素硫黄系の化合物には、メチレンビスチオシアネート、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンなどが、有機ブロム系の化合物には、2, 2-ジブプロモ-3-ニトロプロピオンアミド、1, 2-ビス(プロモアセトキシ)エタン、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ビストリブプロモメチルスルホンなどが、有機硫黄系の化合物には、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オンなどが防黴、防腐、殺菌・静菌作用をもつ化合物として汎用されている。これらの詳細については、「防菌防黴剤辞典」(発行:日本防菌防黴学会、昭和61年)や「防菌防黴剤と快適環境」(発行:株式会社シーエムシー、1992年)に記載されている。

【0005】また、本発明の組成物に含有される化合物である2-チオシアノピリジン-1-オキシドはスライ

ムコントロール剤として効果を示すことが知られている(紙・パルプ技術協会誌第22巻第9号478~484頁(1968)参照)。3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトロプロピオンアミド、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジオール、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオジアソメチルチオ)ベンズチアゾールは、防黴、防腐、殺菌・静菌剤として知られているものである。また、これらの化合物を組み合わせた組成物が相乗効果を持つものとして使用されている。たとえば、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オンとアルキレンビスチオシアネートとの組合せ(特公昭63-60722号公報)、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オンと2, 2-ジブプロモ-3-ニトロプロピオンアミドとメチレンビスイソチオシアネートとの3種の化合物の組合せ(特開平7-10716号公報)などによる相乗効果が発揮される防黴、防腐、殺菌・静菌剤が提案されている。

【0006】しかしながら、本願発明の、2-チオシアノピリジン-1-オキシドと3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オ

ン、2、2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1、5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1、3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1、3、5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2、4、5、6-テトラクロロ-1、3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4、5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2、3、5、6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N、N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物との組成物について、報告された例はない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述した種々の低毒性の防黴、防腐、殺菌・静菌剤単独では、狭い範囲の微生物にしか有効ではないため、多くの種類の微生物が存在する環境において、満足できる防黴、防腐、殺菌・静菌力が得られないという欠点とともに、有効な微生物に対しても長時間使用すると耐性菌が出現するという問題があった。また、低毒性とはいえ、その使用量を出来るだけ低減させることが、環境保護の面からも望ましい。本発明は細菌、カビ、酵母など広範囲な種類の微生物に対して有効な防黴、防腐、殺菌・静菌力を有し、かつその効果が持続する組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの観点より鋭意研究した結果、2-チオシアノピリジン-1-オキシドと3、3、4、4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1、1-ジオキシド、2、2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1、4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロログリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2、3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4、5-ジクロロ-1、2-ジチオール-3-オン、2、2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1、5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-

-ブプロモ-2-ニトロ-1、3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1、3、5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2、4、5、6-テトラクロロ-1、3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4、5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2、3、5、6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N、N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを併用することにより、2-チオシアノピリジン-1-オキシド単独の防黴、防腐、殺菌・静菌力より強力な、換言すれば、単独使用時の何分の一かの使用量で同様な効果を発揮する、実用上著しく顕著な相乗効果を見出し、この発明を完成するに至った。かくして、この発明によれば、2-チオシアノピリジン-1-オキシドと3、3、4、4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1、1-ジオキシド、2、2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1、4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロログリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2、3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4、5-ジクロロ-1、2-ジチオール-3-オン、2、2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1、5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1、3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1、3、5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2、4、5、6-テトラクロロ-1、3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4、5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2、3、5、6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N、N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メ

チル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する防黴、防腐、殺菌・静菌組成物との組み合わせにおいて、相乗効果が発揮される。すなわち、本発明は、(1): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロバンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とからなる組成物、(2): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロバンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-

イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する工業用防黴、防腐、殺菌・静菌組成物、(3):

(a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、

(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロルグリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ビストリプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロバンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2-(4-チオシアノメチルチオ)ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することとを特徴とする工業用防黴、防腐、殺菌・静菌方法、(4): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオ

キシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、
 1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロログリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ピストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する工業用殺菌・静菌組成物、(5): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 3, 3, 4, 4-テトラクロロテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、1, 4-ビス(プロモアセトキシ)-2-ブテン、ジクロログリオキシム、ジメチルジチオカルバメートナトリウム塩、ピストリブプロモメチルスルホン、N-ベンジル-2, 3-ジクロロマレイミド、メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミドから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする工業用殺菌・静菌方法、(6): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'- (ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2- (4-チアゾリル) ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2- (4-チオシアノメチルチオ) ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する防黴剤、(7): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) 5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルピリジン、N, N-ジメチル-N'- (ジクロロフルオロメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2- (4-チアゾリル) ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2- (4-チオシアノメチルチオ) ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする防黴方法に関する。

チルチオ)-N'-フェニルスルファミド、2- (4-チアゾリル) ベンズイミダゾール、メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート、2- (4-チオシアノメチルチオ) ベンズチアゾールから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする防黴方法、(8): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシエチル) -s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれた1種または2種以上の化合物とを含有する防黴剤、(9): (a) 2-チオシアノピリジン-1-オキシドと、(b) メチレンビスイソチオシアネート、4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン、2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、1, 5-ペンタンジアル、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩、2-ブプロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス (2-ヒドロキシエチル) -s-トリアジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンおよびその塩化マグネシウム塩または塩化カルシウム塩、2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-イソフタロニトリル、3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカルバメート、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンから選ばれた1種または2種以上の化合物とを、同時にまたは別々に、添加することを特徴とする防黴方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】相乗効果が発揮される比率(重量比)については、化合物ごとに、対象となる微生物ごとに異なり、(1:1000)~(1000:1)の範囲でとりうるものであって、より好ましくは各々の製剤に

より適切な範囲が存在し、いずれか一方が少なすぎても満足できる効果を得ることができない。本発明の組成物の添加量は、組成物および対象となる微生物の種類やその濃度によっても異なるが、一般的に、紙・パルプ工業などの用水系に添加する場合は、0.1~1000mg/l程度が、水性塗料、糊、皮革などの使用材料に添加する場合は、1~10000mg/kg程度で良好な効果が得られる。

【0010】本発明の組成物は、基本的には2成分あるいは2成分以上の化合物を均一に混合することにより調製され、水溶液、溶剤溶液、乳化分散液などとして希釈した製剤として使用に供される。また、粉剤、顆粒剤、徐放化剤、練り状製剤など各種の形態に製剤化して用いることもでき、浸漬、塗布、加圧注入などの方法によって使用することもできる。一般的には、希釈して使用されるが、希釈せず直接対象物に添加するなど使用形態には特に制限がなく種々の方法を採用することができる。また、これらの化合物は、純品でなくともよく、市販の防黴、防腐、殺菌・静菌剤を用いることもできる。これらの製剤化に際しては、溶媒、界面活性剤、担体、補助剤などを種々の薬剤を使用することができる。

【0011】たとえば、紙・パルプ工業の抄紙工程や各種産業の工業用冷却水などの水系に、また、エマルジョン塗料、樹脂エマルジョン、金属加工油、糊料、コーティングカラーなどの水系製品に、添加する場合には、有効成分の溶解、分散性を考慮して、希釈剤として水、親水性有機溶媒、界面活性剤あるいは分散剤を用いた液剤とするのが好ましい。この親水性溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-フェノキシエタノールなどのグリコールエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシメチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、プロピレンカーボネート、グルタル酸ジメチルなどのエステル類、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン類、および水などをあげることができる。

【0012】分散剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤または両性界面活性剤が適当であり、製剤としての安定性および泡立ちが少ない点でノニオン性界面活性剤が好ましい。また、殺菌対象系が木材、油性塗料などの油系の場合には、親油性溶媒を用いることが望ましい。親油性溶媒には、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、リグロイン、灯油、軽油、スピンドル油、ナフサ、ケロシンなどの石油系溶媒など用いることができ、上記界面活性剤を添加してもよい。

【0013】また、壁紙、シャワーカーテンなどの軟質塩化ビニル製品に添加するときは、ジオクチルフタレートなどの可塑剤を溶媒として使用することができる。さらに、本発明の組成物は、固体希釈剤や担体と混合し、微粉状、顆粒状、練り状の製剤としてもよく、これらの固体希釈剤には、タルク、粘土、クレイ、ペントナイト、CMC、珪藻土、カオリン、炭酸カルシウム、ゼオライト、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウムなどを用いることができ、さらに、上記界面活性剤を添加してもよい。

【0014】本発明の組成物は、エアルギノーサ (*aeruginosa*)、フルオレッセンス (*fluorescens*)、シュトゥツェリ (*stutzeri*) などのシュードモナス種 (*Pseudomonas species*) のバクテリア、エアロバクター・エアロゲネス (*Aerobacter aerogenes*) などのバクテリア、およびエシェリキア コリ (*Escherichia coli*) などのバクテリアを阻害するのに有効であることが知られている。また、ペニシリウム (*Penicillium*) 種、サッカロマイセス (*Saccharomyces*) 種、カンジダ (*Candida*) 種、フザリウム (*Fusarium*) 種、アスペルギルス (*Aspergillus*) 種、セファロスポリウム (*Cephalosporium*) 種などの真菌 (黴) 類にも有効であることが知られている。また、クロレラ・ピレノイドサ (*C. pyrenoidosa*) などのクロレラ種 (*Chlorella species*) のような藻類の繁茂を抑制するためにも使用することが出来る。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の組成物の実施例を示した。

実施例1

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	15.6	重量部
2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	7.9	重量部

実施例2

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	7.9	重量部
2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	15.6	重量部

実施例3

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	4.0	重量部
2, 2-ジプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	31.2	重量部

実施例 4

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	4.0	重量部
2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	15.6	重量部

実施例 5

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	0.25	重量部
2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	62.5	重量部

実施例 6

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	0.125	重量部
2, 2-ジブプロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	62.5	重量部

実施例 7

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	15.6	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	7.9	重量部

実施例 8

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	15.6	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	4.0	重量部

実施例 9

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	15.6	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	2.0	重量部

実施例 10

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	7.9	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	15.6	重量部

実施例 11

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	7.9	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	7.9	重量部

実施例 12

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	7.9	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	4.0	重量部

実施例 13

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	7.9	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	2.0	重量部

実施例 14

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	4.0	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	15.6	重量部

実施例 15

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	4.0	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	7.9	重量部

実施例 16

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	4.0	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	4.0	重量部

実施例 17

2-チオシアノピリジン-1-オキシド	2.0	重量部
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	7.9	重量部

試験例 1 (相乗効果確認試験)

本発明の組成物の標準菌に対する相乗効果を、二元希釈法により測定した。二元希釈法とは、特開平 2-42007 号明細書中に記載されているように、二成分を所定の濃度になるよう希釈し、培地にそれぞれ一定量添加する。これに微生物を接種し、一定条件で培養したのち、微生物の発育が認められない両成分濃度を二元希釈法による最小発育阻止濃度とする。図 1 は、普通目盛座標を

用いて、それぞれの成分の最小発育阻止濃度を両軸上とったグラフである。このグラフの曲線よりも上側の領域は増殖阻止域を示し、下側の領域は増殖域を示す。また、対角線よりも上側に曲線があると拮抗作用、対角線より下側に曲線があると相乗効果を表すものである。また、相乗効果の程度を表す指標として、(供試状態における化合物 1 の濃度) ÷ (化合物 1 単独の最小発育阻止濃度) に、(供試状態における化合物 2 の濃度) ÷ (化

合物2単独の最小発育阻止濃度)を加えたものを評価値とした。評価値が1より少なくなる場合に相乗効果を表し、数値が少ないほど相乗効果の程度が大きいものを表す。

【0016】予め、ブイオン培地により前培養した供試菌の菌液を、生菌数が 10^6 個/ml以上となるように10倍希釈したpH7のブイオン培地(細菌の場合)または麦芽培地(酵母、黴の場合)に加え、これに実施例

に示した1~17の本発明の組成物を、添加後の培地の該化合物の濃度が実施例に示した数値(重量部単位をppm単位に読み替える)となるよう添加し、一定温度で、一定時間振とう培養した後、培地の濁りが認められない濃度を求め、二元希釈法による最小発育阻止濃度とした。また、単独の化合物の発育阻止濃度も併せて求めた。供試微生物を表1に、最小発育阻止濃度の結果を表2に、相乗効果試験の結果を表3に示した。

表1 供試微生物

黴	<i>Aspergillus niger</i> (以下、Aspと示す)
黴	<i>Penicillium citrinum</i> (以下、Penと示す)
酵母	<i>Rhodotorula rubra</i> (以下、Rhoと示す)
細菌	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (以下、Psuと示す)

表2 最小発育阻止濃度の結果

供試化合物	供試微生物	最小発育阻止濃度
2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	Asp	62.5 ppm
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	Asp	7.9 ppm
2-チオシアノピリジン-1-オキシド	Asp	15.6 ppm
2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	Pen	125 ppm
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	Pen	31.2 ppm
2-チオシアノピリジン-1-オキシド	Pen	31.2 ppm
2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	Rho	125 ppm
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	Rho	2.0 ppm
2-チオシアノピリジン-1-オキシド	Rho	1.0 ppm
2, 2-ジブロモ-3-ニトリロプロピオンアミド	Psu	31.2 ppm
4, 5-ジクロロ-1, 2-ジチオール-3-オン	Psu	15.6 ppm
2-チオシアノピリジン-1-オキシド	Psu	31.2 ppm

表3 相乗効果試験の結果

供試薬剤	供試菌	評価値	配合比
実施例1	Psu	0.75	2.0:1.0
実施例2	Psu	0.75	1.0:2.0
実施例3	Asp	0.76	1.0:7.8
実施例4	Psu	0.63	1.0:4.0
実施例5	Rho	0.75	1.0:250
実施例6	Rho	0.63	1.0:500
実施例7	Pen	0.75	2.0:1.0
実施例8	Pen	0.63	3.9:1.0
実施例8	Psu	0.76	4.0:1.0
実施例9	Psu	0.63	7.8:1.0
実施例9	Pen	0.56	7.8:1.0
実施例10	Pen	0.75	1.0:2.0

実施例11	Pen	0.51	1.0:1.0
実施例11	Psu	0.76	1.0:1.0
実施例12	Psu	0.51	2.0:1.0
実施例13	Asp	0.76	1.0:4.0
実施例14	Pen	0.63	1.0:3.9
実施例15	Psu	0.64	1.0:2.0
実施例16	Psu	0.39	1.0:1.0
実施例17	Psu	0.57	1.0:4.0

微生物の生育を完全に抑制した2成分の相乗効果は、たとえば、*Penicillium citrinum*による実施例8の場合、すなわち、化合物2-チオシアノピリジン-1-オキシドの濃度が15.6ppmで、化合物4,5-ジクロロ-1,2-ジチオール-3-オンの濃度が4.0ppmである場合に、示されている。化合物2-チオシアノピリジン-1-オキシド単独では31.2ppm、化合物4,5-ジクロロ-1,2-ジチオール-3-オン単独では31.2ppmの濃度が必要であるのに対して、本発明の実施例8の組成物は、2-チオシアノピリジン-1-オキシド単独使用量の約1/2の量で、また4,5-ジクロロ-1,2-ジチオール

-3-オン単独使用量の約1/8の量で有効であり、強い相乗作用を有していることが示された。その他の実施例に示した場合についても相乗効果が認められた。

【0017】

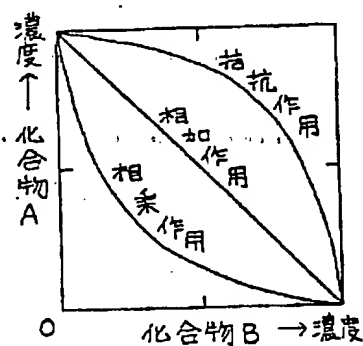
【発明の効果】本発明の2-チオシアノピリジン-1-オキシドを含有する組成物は、広範な種類の微生物に対し、相乗効果により優れた防黴、防腐、殺菌・静菌活性を示す。その結果、工業用有用な防黴、防腐、殺菌・静菌方法を得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 二次元希釈法による微生物に対する相乗効果の評価方法を説明する図である。

【図1】

第1図



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 0 1 N 37:34

37:18

47:46

43:40

43:80

43:64

43:78

43:26

43:36

43:10

47:14
47:10
47:18
47:40
33:18
35:10
41:06)